

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2001-308464  
 (43)Date of publication of application : 02.11.2001

(51)Int.Cl. H01S 5/323  
 C30B 29/38  
 H01L 21/205

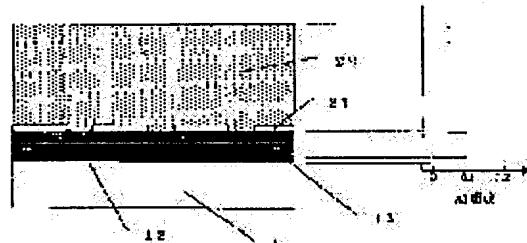
(21)Application number : 2000-128192 (71)Applicant : NEC CORP  
 (22)Date of filing : 27.04.2000 (72)Inventor : USUI AKIRA  
 SUNAKAWA HARUO  
 MATSUMOTO YOSHINARI

**(54) NITRIDE SEMICONDUCTOR ELEMENT, METHOD FOR MANUFACTURING NITRIDE SEMICONDUCTOR CRYSTAL, AND NITRIDE SEMICONDUCTOR SUBSTRATE**

**(57)Abstract:**

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To form an AlGaN layer having such a thickness that the layer can sufficiently function as a crystal growing base layer with a low defect density.

**SOLUTION:** A first AlGaN layer 13 is formed on a sapphire substrate 11 through a low-temperature buffer layer 12. Then a second AlGaN layer 14 containing Al at a concentration lower than that of the first AlGaN layer 13 is formed on the layer 13. The layer 14 is grown while a facet structure is formed from the opening of a mask 21. The thickness of the layer 14 is adjusted to  $\geq 5 \mu\text{m}$ .



**LEGAL STATUS**

[Date of request for examination] 09.03.2001  
 [Date of sending the examiner's decision of rejection] 08.09.2004  
 [Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]  
 [Date of final disposal for application]  
 [Patent number] 3642001  
 [Date of registration] 04.02.2005  
 [Number of appeal against examiner's decision of rejection] 2004-21017



昇温することで一部を蒸発させ、また結晶化することで密度の高い結晶核を形成する。これを成長の核として比較的結晶のよいGaN層が得られると記載されている。しかししながら、低溫堆積緩衝層を形成する方法を用いても、上記文献に記載されているように、貫通孔や空孔パイプなどの結晶欠陥が $1.0 \sim 1.10^{11} \text{ cm}^{-2}$ 程度存在し、現在望まれているような耐性の電子を得るには不充分であった。

【0005】そこで、結晶成長用の下地層として單膜のGaN層を用い、この上に素子部を構成する半導体多層構造を形成する手法が盛んに検討されている。

【0006】結晶中の転位の少ないGaN下地層を形成する手法として、ELO (Epitaxial Lateral Overgrowth) 技術が知られている。特開11-251253号公報では、このELO技術を用いることにより、ウェーハ表面近傍の結晶欠陥が $1 \times 10^5 \text{ 個}/\text{cm}^2$ 以下のGaN基板が得られたとされている。しかしながら、ELOを用いた場合、ウェーハ表面の全面にわたって結晶欠陥密度を低減することができた。ELOでは、マスクの開口部からGaNが構造方に選択成長する。マスクの形成されている領域では転位が上部に進行することが、開口部では下地層から転位がそのまま引き継がれ、その上部の領域では多くの貫通転位を含む構造となる。したがって、ELOによる結晶成長では、たしかに結晶欠陥の少ない部分が形成される一方、貫通転位の多い領域も同時に形成され、ウェーハ表面の全面にわたって結晶欠陥を低減させることは困難であった。上記公報の実施例には、表面近傍の結晶欠陥密度をTEMにより観察したところ $1 \times 10^4$ 以下であったと記載されるが、このような結晶欠陥の低い領域の転位が観察されることが報告されている。

【0007】一方、本発明者らは、ELOの手法をさらに発展させたF1ELO (Facet-Initiated Epitaxial Lateral Overgrowth) 技術を開発している（「応用物理」（第68巻、第7号、1999年、第774頁～第79頁）。この技術は、SiO<sub>2</sub>マスクを用いて選択成長を行う点でELOと共通するが、その際、マスク開口部にファセットを形成する点で相違している。ファセットを形成することにより、転位の伝搬方向を変えるエビタキシャル成長層の上部に至る貫通転位を低減するものである。この方法を用いることにより、たとえばファイア等の下地基板上に厚膜のGaN層を形成させ、その後下地基板を除去することにより、結晶欠陥の比較的小ない良質のGaN基板を得ることができ、これを利用することにより、従来よりも優れた性能の発光素子を得ることができた。

実現することは困難である。

【0011】高性能の窒化物半導体素子を得るためには、SiC基板上にx軸が傾斜した後、その上に結晶成長の下地となる基板としてGaN層を形成する方法が開示されている。SiCはAlNとほぼ同じ格子定数を有し、GaNは、これよりも大きい格子定数を有する。上記公報記載の技術は、この格子定数の関係を考慮して窒化物半導体層の結晶性を改善するものである。下地基板としてGaN層を用いた半導体レーザーにおいては、光閉じ込みの向上を図る観点からクラッシュ層の低圧転化および界面層が望まれている。このようにすることによって半導体レーザーの開発をさらに低コスト化を低減することが困難であった。

【0012】一方、窒化物半導体を用いた半導体レーザーにおいては、光閉じ込みの向上を図る観点からクラッシュ層の低圧転化および界面層が望まれている。このようにすることによって半導体レーザーの開発をさらに低コスト化を図り、高出力化、レーザービームスポット形状の整形、温度特性の向上を実現することが可能となる。

【0013】また、たとえばデジタル・ビデオ・ディスク (DVD) 用途の半導体レーザーにおいては、レーザービームの選択像の多スロット化の解消が重要な技術的課題となっている。この現象も光閉じ込み効果が不充分なことに起因するものであり、ここでもクラッシュ層の低圧転化および界面層が望まれていると急激に増加する。

【0014】窒化物半導体レーザーのクラッシュ層は、通常、Al<sub>x</sub>G<sub>1-x</sub>N層が採用されており、光閉じ込み効果を向上させるには、このAl<sub>x</sub>G<sub>1-x</sub>N層のAl組成を高く、転厚を薄くしてクラッシュ層の開口部を向上させることができたとしても、箇中多くの結晶欠陥が含まれた構造とともに増大し、例えは、Al<sub>0.9</sub>G<sub>0.1</sub>N層では $0.17\mu\text{m}$ と張り歪みが生じるからである。この歪みは、Al組成とともに増大し、例えは、Al<sub>0.9</sub>G<sub>0.1</sub>N層では $0.17\mu\text{m}$ と張り歪みが生じるとクラッシュが発生しやすい。

【0015】また、クラッシュ層をさらに低コスト化するには、Al<sub>x</sub>G<sub>1-x</sub>N層の厚みが増すにつれ歪みが増大する。このことから、クラッシュ層発生は、AlGaN層での歪み比層厚の値がほぼ一定値を超えると急激に増加する。從来技術においては、クラッシュを生じさせないで成長できるAlGaNの成長は、せいぜい数μm程度であり、 $100\mu\text{m}$ 以上にも及ぶ厚膜のAlGaNの成長は不可能であつた。また、クラッシュを生じさせないでAl<sub>x</sub>G<sub>1-x</sub>N層を成長できただとしても、箇中多くの結晶欠陥が含まれた構造とともに増大し、例えは、Al<sub>0.9</sub>G<sub>0.1</sub>N層では $0.17\mu\text{m}$ と張り歪みが生じるとクラッシュが発生する原因ともなっていた。

【0016】次に前記した②の方法、すなわち、低温バッファ層の上に直接Al<sub>x</sub>G<sub>1-x</sub>N層を形成する方法について述べる。この場合においても、クラッシュ発生を防止するためには、Al<sub>x</sub>G<sub>1-x</sub>N層の膜厚、Al組成に一定の制約が課せられる。Appl. Phys. Lett. Vol. 75, No. 19, pp. 960-962には、基板上に設けられた低温バッファ層上に厚さ $3\mu\text{m}$ のAl<sub>0.9</sub>G<sub>0.1</sub>N層を形成し、その上部に厚さ $1\mu\text{m}$ のAl<sub>0.96</sub>G<sub>0.04</sub>Nクラッシュ層ととのAl<sub>x</sub>G<sub>1-x</sub>N層を形成した窒化物半導体レーザーが示されている。このようない構造とすることにより、選択野側での多スポット化が抑制されることが記載されている。

【0017】上記公報記載の技術は、Al<sub>x</sub>G<sub>1-x</sub>N層の転厚を形成し、これらのAl<sub>x</sub>G<sub>1-x</sub>Nからなる層の作用により光閉じ込み効果を増大させるものである。Al<sub>0.91</sub>NとAl<sub>0.96</sub>G<sub>0.04</sub>Nクラッシュ層とのAl<sub>x</sub>G<sub>1-x</sub>N層にによる歪みの大きさは0.07%程度であり、この結果クラッシュが生じにくくなると考えられている。しかしながら、本発明者らの実験によれば、このような二段AlGaN構造を採用してもクラッシュフリーで $100\mu\text{m}$ 以上にも及ぶ厚膜のAlGaNの成長は困難であることが確認された。また、この構造では、クラッシュ層中のクラッシュ発生が有效地に防止され、より、上部半導体層中のクラッシュ層をさらに増大させることは非常に困難であり、クラッシュ層の屈折率が大きくなるため、光が結晶欠陥の低反射を得ることができたとしても光が結晶欠陥の低反射を得ることができた。

は、從来、①基板に低温バッファ層を形成した後、その上にGaN層を介してAl<sub>x</sub>G<sub>1-x</sub>N層を形成する方法と、②低温バッファ層の上に直接Al<sub>x</sub>G<sub>1-x</sub>N層を形成する方法が行われていた。

【0018】まず上記①の方法について述べる。GaN層を介してAl<sub>x</sub>G<sub>1-x</sub>N層を形成する場合は、GaNの上にそれより格子定数の小さいAl<sub>x</sub>G<sub>1-x</sub>N層を形成する。

G. B. Stringfellow and M. George Crawford, 1997 by Academic PressのChap. 1, Fig. 1に記載、AlGaNには引っ張り歪みが生じるからである。この歪みは、Al組成とともに増大し、例えは、Al<sub>0.9</sub>G<sub>0.1</sub>N層では $0.17\mu\text{m}$ 程度と張り歪みが生じる。また、Al<sub>x</sub>G<sub>1-x</sub>N層の厚みが増すにつれ歪み度となる。また、Al<sub>x</sub>G<sub>1-x</sub>N層の開口部をさらに低コスト化を図り、高出力化、レーザービームスポット形状の整形、温度特性の向上を実現することが可能となる。

【0019】一方、窒化物半導体を用いた半導体レーザーにおいては、光閉じ込みの向上を図る観点からクラッシュ層の低圧転化および界面層が望まれている。このようにすることによって半導体レーザーの開口部をさらに低コスト化を図り、高出力化、レーザービームスポット形状の整形、温度特性の向上を実現することが可能となる。

【0020】また、たとえばデジタル・ビデオ・ディスク (DVD) 用途の半導体レーザーにおいては、レーザービームの選択像の多スロット化の解消が重要な技術的課題となっている。この現象も光閉じ込み効果が不充分なことに起因するものであり、ここでもクラッシュ層の低圧転化および界面層が望まれていると急激に増加する。

【0021】一方、窒化物半導体レーザーのクラッシュ層は、これによりSICとGaNの格子定数を徐々に低くするよう上記公報では、SIC側からGaN側に向けてAl<sub>x</sub>G<sub>1-x</sub>N層が徐々に低くなるよう上記公報では、SICとGaNの格子定数を徐々に傾斜させ、これによりSICとGaNの格子定数を徐々に組成傾斜した構成として、單一層で組成傾斜した構成が示されている。Al<sub>x</sub>G<sub>1-x</sub>N層（ $0 \leq x \leq 1$ ）層に傾斜させている。Al<sub>x</sub>G<sub>1-x</sub>N（ $0 \leq x \leq 1$ ）層についての具体的構成として、單一層で組成傾斜した構成が示されているほか、Al<sub>0.9</sub>G<sub>0.1</sub>N層 $0 \sim 2\mu\text{m}$ 、Al<sub>0.7</sub>G<sub>0.3</sub>N層 $0 \sim 2\mu\text{m}$ 、…、Al<sub>0.2</sub>G<sub>0.8</sub>N層 $0 \sim 2\mu\text{m}$ 、Al<sub>0.1</sub>G<sub>0.9</sub>N層 $0 \sim 2\mu\text{m}$ の順に積層された層からGaN側に向けてAl<sub>x</sub>G<sub>1-x</sub>N層が徐々に低くなるよう上記公報では、SIC側からGaN側に向けてGaNの厚みが生じるからである。この歪みは、Al組成とGaN組成とによって半導体レーザーの開口部をさらに低コスト化を図り、高出力化、レーザービームスポット形状の整形、温度特性の向上を実現することが可能となる。

【0022】また、クラッシュ層を生じさせないで成長できるAlGaNの厚さは、せいぜい数μm程度であり、 $100\mu\text{m}$ 以上にも及ぶ厚膜のAlGaNの成長は不可能であつた。また、クラッシュを生じさせないでAl<sub>x</sub>G<sub>1-x</sub>N層を成長できただとしても、箇中多くの結晶欠陥が含まれた構造とともに増大し、例えは、Al<sub>0.9</sub>G<sub>0.1</sub>N層では $0.17\mu\text{m}$ と張り歪みが生じるとクラッシュが発生する。このことから、クラッシュ発生は、柔軟性向上の阻害要因となる上、結晶成長後の工程や素子使用時ににおいてクラッシュが発生する原因ともなっていた。

【0023】次に前記した②の方法、すなわち、低温バッファ層の上に直接Al<sub>x</sub>G<sub>1-x</sub>N層を形成する方法においては、Al<sub>x</sub>G<sub>1-x</sub>N層が採用されており、光閉じ込み効果を向上させるには、このAl<sub>x</sub>G<sub>1-x</sub>N層のAl組成を高く、転厚を薄くしてクラッシュ層の開口部を向上させることができたとしても、箇中多くの結晶欠陥が含まれた構造とともに増大し、例えは、Al<sub>0.9</sub>G<sub>0.1</sub>N層では $0.17\mu\text{m}$ と張り歪みが生じるとクラッシュが発生する原因ともなっていた。

【0024】一方、ウェーハ表面近傍の結晶欠陥が望まれている。この現象も光閉じ込み効果が不充分なことに起因するものであり、ここでもクラッシュ層の低圧転化および界面層が望まれていると急激に増加する。

【0025】そこで、選択野側での多スロット化が抑制されることにより、選択野側での多スロット化が抑制されることが記載されている。







19

マスク1上にラテラル成長が進み、隣接する開口部から成長したAlGaNアセット同士が合体する。その後平面な表面を有するAlGaN層32が形成される。試験時間の成長で250 nmの厚さのAlGaN層32が成長した。Al組成は、X線回折測定、および表面のFTIR測定ミネッセンスピーク測定が6.04であることがわかった。

【0087】成長後、240°Cのリフ麿・硫酸混合液で次陥に対応するエッチピットを調べたところ、 $1 \times 10^6/\text{cm}^2$ と低い値が得られた。このエッチピットの分布は、表面全体に亘って均一であり、從来のEL成長層に見られたマスクバーチンに起因する分布は観察されなかった。また結晶性を評価するために二結晶法による熱ショッキンクカーブの半価幅を調べたところ、1、2分と非常に狭く、非常に結晶性に優れていることがわかった。また、歩留まりが良好で、製造安定性に優れており、閾電圧が観察されなかった。

【0088】本実施例では、Al組成として、第一のAlGaN層のAl組成として0.1、第一のAlGaN層のAl組成として0.04の例を示したが、第二のAlGaN層のAl組成が、第一のAlGaN層のAl組成より小さければ、同様な効果が得られる。さらに、n型、またはp型の不純物を添加しても同様な効果が得られる。

【0089】実施例6による実施例は、サファイア基板上にAlGaN層を形成した後、その上に半導体レーザーを構成する各半導体層を形成した例を示すものである。

【0090】図4は、サファイア基板11（（001）面）上に、実施例1と同様の方法により、GaNからなる低温度バッファ層12を介して、珪素（Si）がn型不純物として添加された第一のAl<sub>0.9</sub>Ga<sub>0.06</sub>N層（膜厚1.0 μm）81と、同様にSiがn型不純物として添加された第二のAl<sub>0.9</sub>Ga<sub>0.06</sub>N層（膜厚300 nm）82を形成し、その基板上に、高純度水素炉成膜法（MOVPE）を用いて半導体層を構成された窒化ガリウム系レーザーの断面構造図である。

【0091】GaN系半導体レーザ構造は、図4で示した第二のAlGaN層まで成長した基板をMOULD装置にセットし、水素雰囲気で成長温度1050°Cに昇温する。650°Cの温度からNH<sub>3</sub>ガス雰囲気にする。Siを添加した0.4 μmの厚さのn型Al<sub>0.9</sub>Ga<sub>0.05</sub>Nクラッド層83、Siを添加した0.1 μmの厚さのn型GaN層84、Al<sub>0.9</sub>Ga<sub>0.05</sub>N層85、Mgを添加した2.0 nmの厚さのAl<sub>0.2</sub>Ga<sub>0.8</sub>N層86、Mgを添加した0.1 μmの厚さのp型GaN光ガイド層87、Mgを添加した0.4 μmの厚さのp型Al<sub>0.9</sub>Ga<sub>0.05</sub>Nクラッド層88、Mgを添加した0.5 μmの厚さのp型GaNコントラクト層89を順次形成しレーザー構造を作製した。p型GaNコントラクト層89を形成した後は、NH<sub>3</sub>ガス雰囲気で常温まで冷却

11

し、成長装置より取り出す。2.5 nmの厚さのアンドープAl<sub>0.9</sub>Ga<sub>0.05</sub>N層子井戸層と5 nmの厚さのアンドープAl<sub>0.9</sub>Ga<sub>0.05</sub>N層からなる多重量子井戸構造活性層85は、780°Cの温度で形成した。

【0092】測定定、および表面のFTIR測定ミネッセンスピーク測定が6.04であることがわかった。

【0093】成長後、240°Cのリフ麿・硫酸混合液で次陥に対応するエッチピットを調べたところ、 $1 \times 10^6/\text{cm}^2$ と低い値が得られた。このエッチピットの分布は、表面全体に亘って均一であり、從来のEL成長層に見られたマスクバーチンに起因する分布は観察されなかった。また結晶性を評価するために二結晶法による熱ショッキンクカーブの半価幅を調べたところ、1、2分と非常に狭く、非常に結晶性に優れていることがわかった。また、歩留まりが良好で、製造安定性に優れており、閾電圧が観察されなかった。

【0094】本実施例では、AlGaN層82上にレーザー構造形成してから、サファイア基板11から第一のAlGaN層81、第二のAlGaN層82の一部を剥離したが、レーザー構造を作製する前に、サファイア基板11から第一のAlGaN層81、第二のAlGaN層82の一部を研磨しても同様な効果が得られる。

【0095】以上説明したように本発明の窒化物半導体素子は、面内平均格子定数aの第一の単結晶層と、この上に形成された窒化物半導体からなる面内平均格子定数b（b>a）の層厚5 μm以上の第二の単結晶層と、これらなる歪み緩和領域を備え、この上に素子領域を設けた構成としている。このため、素子領域を構成する窒化物半導体層の歪みを緩和に低減できる。また、第二の単結晶層の表面移動度が低いため、欠陥の少ない素子領域を実現することができる。

【0096】このため、発光素子においては素子寿命を大幅に改善できる等の利点が得られ、さらに、半導体レーザーに適用する場合、クラッド層のAl<sub>1</sub>組成を高く、膜厚を厚くすることができる、光閉じ込め率を改善することができる。また、電子素子においては、高周波特性的改善や基板への電子漏れの抑制が図られる。

【0097】また、本発明の窒化物半導体素子の作製方法によれば、第一および第二の単結晶層を含む歪み緩和領域を好適に形成することができる。

【0098】さらに本発明の窒化物半導体基板は、表面欠陥密度が低く、かつ、AlGaN層を一定以上含む構成となっているため、この基板上に素子領域を形成した場合、歪みや欠陥が頭著に低減され、從来にない高い性能の素子を実現することが可能となる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明に係る窒化物半導体基板の断面図である。

21

【図2】本発明に係る窒化物半導体基板の断面図である。

【図3】本発明に係る窒化物半導体基板の断面図である。

【図4】本発明に係る窒化物半導体レーザーの断面図である。

【図5】本発明に係る窒化物半導体レーザーの断面図である。

【符号の説明】

11 サファイア基板

12 低温バッファ層

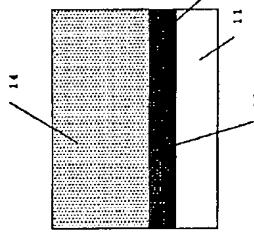
13 AlGaN層

14 AlGaN層

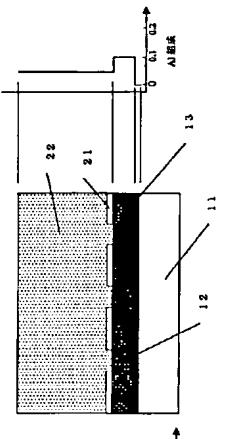
21 マスク

22 AlGaN層

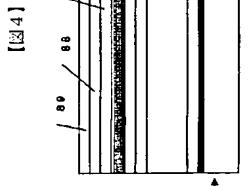
【図1】



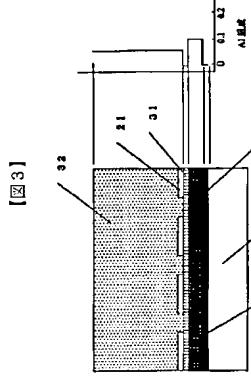
【図2】



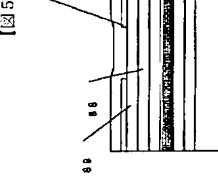
【図3】



【図4】



【図5】



【図6】

## フロントページの続き

(72)発明者 松本 良成  
東京都港区芝五丁目7番1号 日本電気株  
式会社内

Fターム(参考) 4G077 AA03 BE11 DB08 EF03  
5F045 AA04 AB14 AC17 AC03 AC08  
AC12 AC13 AF09 BB12 CA09  
DA53 DA57 DB02  
5F073 AA45 AA55 AA74 CA07 CB07  
CB10 CB22 DA04 DA05 EA28  
EA29